

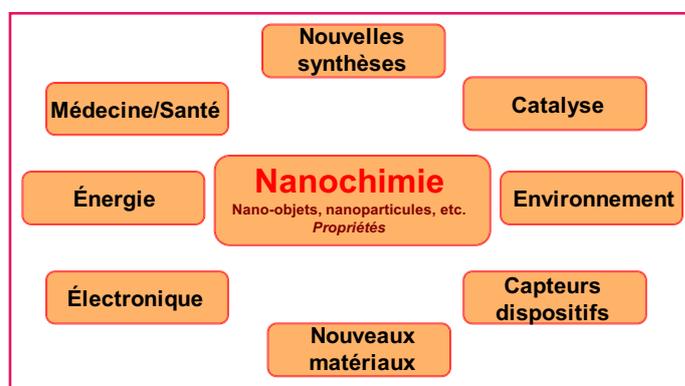
Nanochimie

Katia Fajerwerg (coord.), Christian Joachim, Gwénaél Rapenne, Romuald Poteau, Pierre Fau, Myrtil Kahn, Diana Ciuculescu-Pradines, Catherine Amiens, Suzanne Fery-Forgues, Abdelhamid Ghodbane, Christophe Drouet et Jérémy Soulié

Mots-clés Nanochimie, chimie théorique, synthèse, organisation, nanoparticules, diagnostic, capteurs.
Keywords Nanochemistry, theoretical chemistry, synthesis, organization, nanoparticles, diagnostic, sensors.

Les nanosciences représentent un développement très prometteur des sciences de la matière. En Midi-Pyrénées, elles allient formation, recherche et industrie. L'offre de formation master en nanosciences est très diversifiée, tant au point de vue des approches scientifiques que des débouchés professionnels. Le site toulousain bénéficie de plusieurs programmes de recherche soutenus par l'Agence régionale de l'innovation (MPI) et comprend plusieurs start-up dans le domaine (Nanomeps, Pylote, etc.).

Le concept de nanochimie désigne une chimie ciblée sur la fabrication de nano-objets obtenus par l'assemblage de molécules élémentaires, dont la taille finale les dote de propriétés spécifiques. L'objectif de cet article est de mettre l'accent sur l'apport de la chimie moléculaire et l'approche de synthèse « bottom-up » de nano-objets et de nanomatériaux, mais aussi d'illustrer par quelques exemples l'étendue du potentiel de ces études menées conjointement ou parallèlement par des physiciens et des chimistes. La palette des applications des nanosciences et surtout de la nanochimie est très vaste, et les nanotechnologies se retrouveront de plus en plus dans notre quotidien. La figure ci-après ne



regroupe que celles principalement développées en Midi-Pyrénées.

Ce sont au total plus de 150 chercheurs et enseignants-chercheurs, ITA et BIATSS qui sont concernés par les recherches sur les nanosciences et nanotechnologies en Région Midi-Pyrénées.

Katia Fajerwerg

Un moteur nanométrique tournant à volonté dans un sens ou dans l'autre

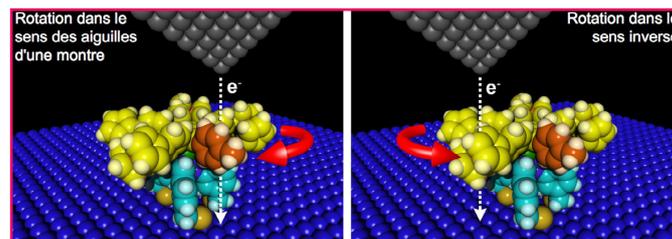
Christian Joachim et Gwénaél Rapenne

Un moteur est une machine qui transforme de l'énergie en mouvement de rotation pour effectuer un travail. La molécule-moteur conçue et synthétisée au CEMES (Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales) est moléculaire et ancrée sur une surface.

En collaboration avec un physicien américain, le professeur Saw-Wai Hla de l'Université d'Ohio, nous avons observé et déclenché un mouvement de rotation unidirectionnel qui peut être contrôlé dans un sens ou dans l'autre suivant l'endroit où la molécule est stimulée. Le moteur tourne en consommant l'énergie provenant d'un phénomène de transfert d'électrons intramoléculaire alimenté par le courant tunnel d'un microscope à effet tunnel. Ce contrôle directionnel combiné à la possibilité d'inverser à la demande le sens de rotation est une première [1].

Ce moteur de 2 nm de diamètre (215 atomes) comporte une partie fixe (stator) greffée à la surface et une partie

mobile (rotor) contenant cinq bras dont quatre sont terminés par un fragment ferrocène. Cette dissymétrie du rotor est à l'origine de la rotation unidirectionnelle. L'excitation au niveau des ferrocènes permet de faire tourner la molécule



La molécule-moteur est ancrée sur une surface via trois points d'accroche. Le plateau supérieur tourne dans un sens ou dans l'autre autour de son axe, selon la position de la pointe du microscope.

dans le sens trigonométrique, alors que l'excitation au niveau du bras sans ferrocène provoque la rotation dans le sens contraire (voir *figure*).

L'étape suivante sera d'évaluer le travail fourni par cette rotation pour ensuite l'exploiter à l'échelle nanométrique. Ces moteurs extrêmement miniaturisés devraient permettre la

conception de dispositifs électroniques et mécaniques de plus en plus petits et économes en énergie.

- [1] Perera U.G.E., Ample F., Echeverria J., Kersell H., Zhang Y., Vives G., Rapenne G., Joachim C., Hla S.-W., Clockwise or counterclockwise unidirectional step-by-step rotation of a single molecular motor, *Nature Nanotechnology*, **2013**, 8, p. 46.

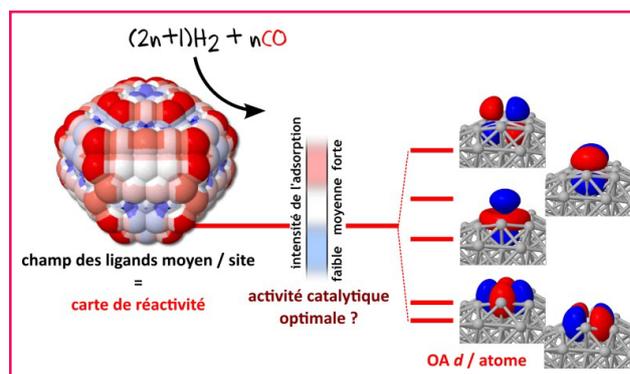
La nanocatalyse : un défi pour la chimie quantique ?

Romuald Poteau

L'activité de recherche du Laboratoire de physique et chimie de nano-objets (LPCNO) se focalise autour de la synthèse chimique, de la caractérisation et de la modélisation de nano-objets. Malgré la complexité de ces systèmes, il est possible d'apporter un éclairage théorique, en mêlant modèles de surfaces, agrégats modèles, DFT, potentiels classiques, méthodes Monte-Carlo, thermodynamique *ab initio* et spectroscopie théorique [1].

Même si le dialogue théorie-expérience est déjà fécond, on ne peut pas encore situer l'impact de la chimie quantique dans ce domaine au niveau de son apport en chimie organométallique moléculaire. La puissance de calcul, les efforts méthodologiques et une certaine convergence entre les outils numériques issus de la physique du solide et les outils conceptuels des chimistes théoriciens devraient permettre à moyen terme d'apporter un éclairage de plus en plus précis, voire une aide à la conception de nano-objets aux propriétés sur mesure.

C'est dans le domaine des propriétés morphologiques et catalytiques des nanoparticules (NP) métalliques que nous avons investi beaucoup de forces ces dernières années, en vue d'établir un pont entre chimie organométallique moléculaire et chimie à la surface des NP organométalliques. L'un des résultats marquants obtenu récemment est le développement d'une théorie du champ des ligands généralisée, laquelle, en relation avec le principe de Sabatier, pourrait ouvrir la voie à une procédure de design *in silico* de NP métalliques aux propriétés catalytiques optimisées [2] (voir *figure*).



Conception *in silico* de nanoparticules métalliques aux propriétés catalytiques optimisées.

Les travaux menés dans l'équipe MPC du LPCNO bénéficient des précieuses contributions de Iann Gerber et Iker del Rosal. Ils sont le plus souvent menés en collaboration étroite avec des équipes expérimentales, en particulier celles de Bruno Chaudret et Guillaume Viau (LPCNO), Karine Philippot (LCC, Toulouse) et Philippe Serp (LCC, Toulouse).

- [1] Gerber I.C., Poteau R., *In silico* nanocatalysis with transition metal particles: where are we now?, *Nanomaterials in Catalysis*, P. Serp, K. Philippot (eds), Wiley-VCH, **2013**.
 [2] del Rosal I., Mercy M., Gerber I.C., Poteau R., Ligand-field theory-based analysis of the adsorption properties of ruthenium nanoparticles, *ACS Nano*, **2013**, 7, p. 9823.

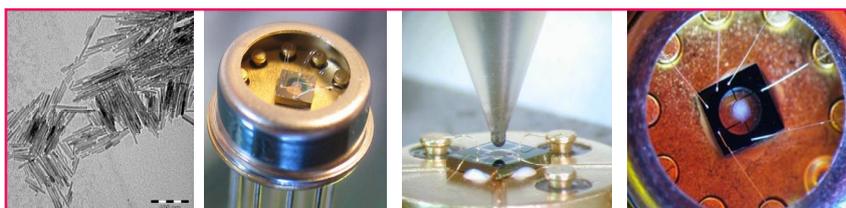
Organisation de nanoparticules métal-organiques et capteurs

Pierre Fau et Myrtil Kahn

Le développement des nanotechnologies s'appuie de plus en plus sur la logique d'assemblage de briques élémentaires que sont les nanoparticules (NP).

Dans cette optique, notre groupe développe des outils de la chimie moléculaire pour la synthèse de NP métalliques et/ou d'oxydes. Cette approche est très efficace pour la préparation de nanomatériaux dont la taille, la forme et l'état de surface sont contrôlés [1]. Ces nanoparticules possèdent alors des propriétés intrinsèques remarquables : une fois dispersées sur de « grandes » surfaces, elles peuvent éventuellement s'(auto)-organiser et former des réseaux de NP conduisant à la conception et au développement de capteurs. Ce domaine, notamment des capteurs de gaz,

est en plein essor et leur demande ne cesse de croître pour une connaissance plus précise de notre environnement. La *figure* illustre les différentes étapes de notre démarche appliquée aux capteurs de gaz reposant sur l'activité de NP d'oxydes semi-conducteurs.



De gauche à droite : image par microscopie électronique à transmission de nanobâtonnets de ZnO, plateforme de silicium, intégration des NP sur la plateforme par jet d'encre et capteur de gaz prêt à fonctionner.

Actuellement, nous travaillons principalement sur la morphologie des NP d'oxyde de zinc (ZnO) utilisées comme couche sensible pour améliorer la sélectivité de ces dispositifs [2].

Ces travaux bénéficient de la contribution de Katia Fajerberg et de précieuses collaborations locales.

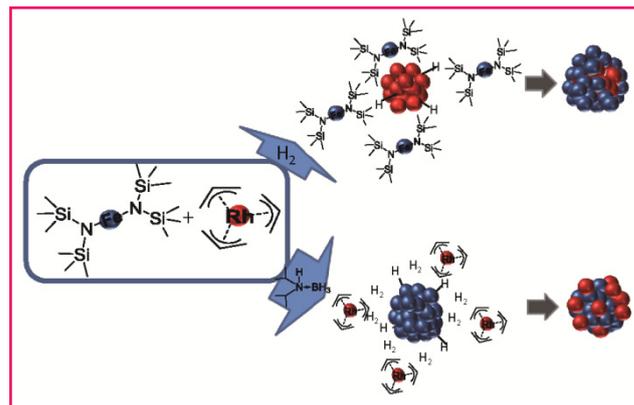
- [1] Amiens C., Chaudret B., Ciuculescu-Pradines D., Collière V., Fajerberg K., Fau P., Kahn M., Maisonnat A., Soulantica K., Philippot K., Organometallic approach for the synthesis of nanostructures, *New J. Chem.*, **2013**, 37, p. 3374.
- [2] Ducéré J.M., Hemeryck A., Estève A., Djafari Rouhani M., Landa G., Ménini P., Tropis C., Maisonnat A., Fau P., Chaudret B., A computational chemist approach to gas sensors: modeling the response of SnO₂ to CO, O₂, and H₂O gases, *J. Comput. Chem.*, **2012**, 33, p. 247.

Synthèse organométallique de nanoparticules cœur@coquille : cinétique contre thermodynamique

Diana Ciuculescu-Pradines et Catherine Amiens

Des nanoparticules (NP) constituées d'un cœur de fer recouvert de rhodium (ordre chimique métastable Fe@Rh), et *vice versa* (ordre chimique stable Rh@Fe), ont pu être obtenues en ajustant les cinétiques de décomposition du couple de complexes métalliques [Fe[N(SiMe₃)₂]₂]₂ et [Rh(C₃H₅)₃] [1]. Ainsi, en présence de H₂, les atomes de fer sont produits plus rapidement que ceux de rhodium (formation de NP de Rh@Fe), alors que le contraire est observé en présence de complexe amine-borane (formation de NP Fe@Rh) (voir figure).

Cette méthode répond à un défi majeur en nanosciences : le contrôle de l'ordre chimique au sein de nanostructures. Elle ouvre l'accès à des systèmes bimétalliques finement contrôlés [2]. Dans cet exemple, elle permet le piégeage d'une nanostructure d'ordre chimique métastable, Fe@Rh, et donne accès à de nouvelles propriétés structurales, catalytiques et magnétiques.



Formation de nanoparticules cœur-coquille Rh@Fe et Fe@Rh.

- [1] Atamena N., Ciuculescu D., Alcaraz G., Smekhova A., Wilhelm F., Rogalev A., Chaudret B., Lecante P., Benfield R.E., Amiens C., Organometallic control at the nanoscale: a new, one-pot method to decorate a magnetic nanoparticle surface with noble metal atoms, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, p. 2453.

- [2] Amiens C., Chaudret B., Ciuculescu-Pradines D., Collière V., Fajerberg K., Fau P., Kahn M., Maisonnat A., Soulantica K., Philippot K., Organometallic approach for the synthesis of nanostructures, *New J. Chem.*, **2013**, 37, p. 3374.

Nanoparticules organiques fluorescentes pour le diagnostic précoce des tumeurs

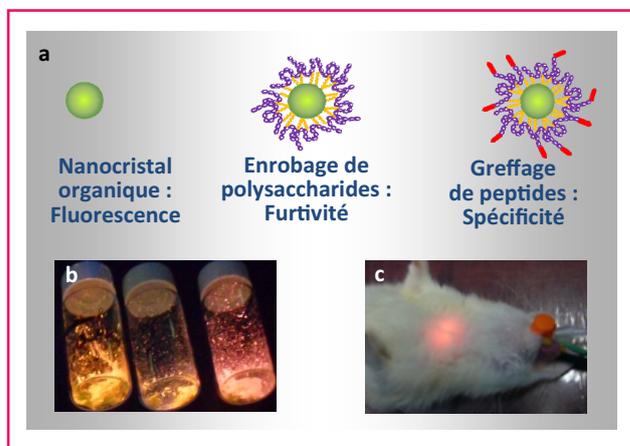
Suzanne Fery-Forgues et Abdelhamid Ghodbane

Les nanoparticules (NP) organiques fluorescentes sont récemment apparues comme de nouveaux outils pour les sciences du vivant et notamment de la santé, car particulièrement adaptées à l'imagerie *in vivo*.

Dans le cadre de notre projet européen EuroNanoMed « FONDIAG », nous avons imaginé des NP injectables dont le cœur est un cristal de colorant organique fluorescent [1]. La modification de la surface par une couche de polysaccharides les rend biocompatibles et le greffage de peptides augmente leur spécificité pour certaines tumeurs du tube digestif. Très brillantes, ces NP peuvent aussi se dissoudre après internalisation dans les cellules. Elles ont nécessité la mise au point de colorants qui sont intensément fluorescents à l'état solide comme à l'état dispersé [2]. La préparation de NP de taille contrôlée (< 100 nm) a été optimisée.

Peu cytotoxiques, ces NP sont actuellement testées sur le petit animal. Elles améliorent la sensibilité d'une nouvelle technique d'endoscopie, l'endoscopie confocale. Elles pourraient, à terme, faciliter la détection et l'ablation de petites tumeurs de l'œsophage et du côlon.

Marine Soulié, Clara Fournier-Noël, Kacem Khemakhem et les partenaires du projet FONDIAG ont également contribué à ces travaux.



a) Concept des nanoparticules organiques fluorescentes. b) Colorants fluorescents à l'état solide. c) Micro-endoscopie de l'œsophage chez le rat.

- [1] Fery-Forgues S., Fluorescent organic nanocrystals and non-doped particles for biological applications, *Nanoscale*, **2013**, 5, p. 8428.
 [2] Ghodbane A., Colléaux J., Saffon N., Mahiou R., Galaup J.-P., Fery-

Forgues S., Blue emitting nanocrystals, microcrystals and highly oriented nanofibers prepared via reprecipitation and solvent drop-casting in the 2-phenyl-naphthoxazole series, *ChemPlusChem*, **2013**, 78, p. 185.

Colloïdes apatitiques bio-inspirés multifonctionnels pour la thérapie et le diagnostic

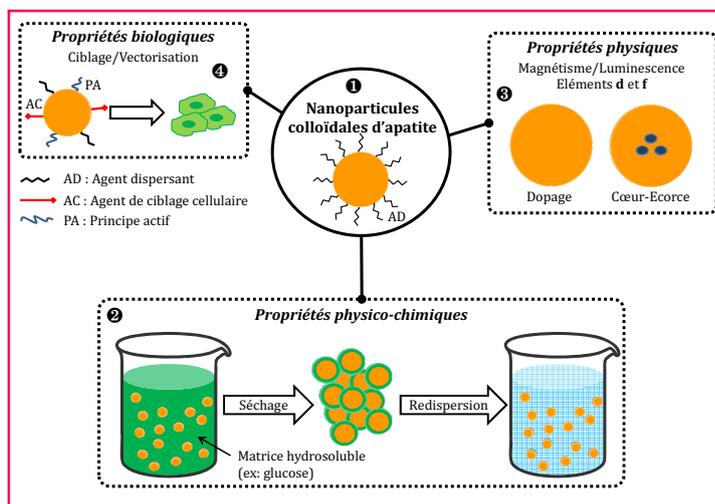
Christophe Drouet et Jérémy Soulié

Les nanosystèmes colloïdaux à base d'apatites biomimétiques (analogues au minéral osseux) sont prometteurs pour le diagnostic et/ou le traitement de cancers [1-2]. Leur versatilité structurale permet une maîtrise de propriétés physiques, chimiques et biologiques *via* leur dopage et/ou leur fonctionnalisation de surface.

Ces nanoparticules, de taille contrôlée (30-100 nm), sont synthétisées par coprécipitation et stabilisées sous forme colloïdale (1) par fonctionnalisation d'un agent dispersant biocompatible, tel que l'aminoéthylphosphate présent au niveau de membranes cellulaires. La possibilité de stocker ces nanosystèmes à l'état sec, tout en conservant une capacité de remise en suspension, a été démontrée par addition d'un composé hydrosoluble au cours du procédé de séchage (2). Des propriétés de luminescence, exploitables en diagnostic, peuvent être conférées (3) par dopage aux lanthanides [1], propices aux explorations prolongées, voire à l'analyse résolue en temps.

Les propriétés magnétiques d'éléments d ou f peuvent également permettre à ces nanoparticules de servir de sondes pour l'IRM, sous la forme de nanoparticules dopées ou « cœur-coquille » (3), ouvrant des perspectives de traitement de tumeurs par hyperthermie. D'un point de vue biologique (4), ces nanoparticules bio-inspirées et non cytotoxiques ont démontré une aptitude au ciblage de cellules de cancer du sein (ex : après fonctionnalisation par l'acide folique) [2].

La possibilité de vectoriser des agents anticancéreux (ex : en remplaçant l'acide folique par du méthotrexate) a elle



aussi été établie, ouvrant des perspectives thérapeutiques, voire théranostiques.

Ahmed Alkattan, Jeannette Dexpert-Ghys, Véronique Santran et Pascal Dufour ont également contribué à ces travaux.

- [1] Alkattan A., Dufour P., Dexpert-Ghys J., Drouet C., Preparation and physicochemical characteristics of luminescent apatite-based colloids, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, p. 2918.
 [2] Alkattan A., Santran V., Dufour P., Dexpert-Ghys J., Drouet C., Novel contributions on luminescent apatite-based colloids intended for medical imaging, *J. Biom. Appl.*, **2014**, 28, p. 697.



K. Fajerwerg



C. Joachim



G. Rapenne



R. Poteau



P. Fau



M. Kahn



D. Ciuculescu-Pradines



C. Amiens



S. Fery-Forgues



A. Ghodbane

Katia Fajerwerg (auteur correspondant) est maître de conférences au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC CNRS), Université de Toulouse III-Paul Sabatier^(a-b).

Christian Joachim est directeur de recherche CNRS au CEMES^(c) et **Gwénaél Rapenne**, professeur à l'Université Toulouse III-Paul Sabatier^(c-d).

Romuald Poteau est professeur au LPCNO, Université Toulouse III-Paul Sabatier^(e).

Pierre Fau est ingénieur de recherche au LCC, Université Toulouse III-Paul Sabatier^(a-b), et **Myrtil Kahn**, chargée de recherche au LCC^(a).

Diana Ciuculescu-Pradines est maître de conférences, et **Catherine Amiens**, professeur, au LCC, Université de Toulouse III-Paul Sabatier^(a-b).

Suzanne Fery-Forgues est directrice de recherche et **Abdelhamid Ghodbane**, docteur en chimie, à l'Institut des Technologies Avancées en Sciences du Vivant (ITAV), Toulouse^(f-g).

Christophe Drouet est chargé de recherche CNRS et **Jérémy Soulié**, maître de conférences au Centre inter-universitaire de recherche et d'ingénierie des matériaux (CIRIMAT)^(h).

(a) LCC, CNRS, 205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse.
 Courriel : katia.fajerwerg@univ-tlse3.fr

(b) Université de Toulouse, UPS, INPT, F-31077 Toulouse.

(c) Groupe Nanosciences, Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CNRS, UPR 8011), 29 rue Jeanne Marvig, BP 94347, F-31055 Toulouse Cedex 4.

(d) Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse.

(e) LPCNO (IRSAMC, INSA-UPS-CNRS, UMR 5215), Équipe Modélisation physique et chimique, INSA, Université de Toulouse, 135 avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse Cedex 4.

(f) CNRS-Université de Toulouse, ITAV-USR 3505, Centre Pierre Potier, 1 place Pierre Potier, Oncopôle, entrée B, BP 50624, F-31106 Toulouse Cedex 1.

(g) CNRS-Université de Toulouse, IMRCP-UMR 5623, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse.

(h) CIRIMAT, Institut Carnot, UMR INPT-CNRS-UPS 5085, Université de Toulouse, Ensiacet, 4 allée Émile Monso, F-31030 Toulouse.